

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-223516

(43) 公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	A
4/02			4/02	D
4/58			4/58	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平8-26483	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成8年(1996)2月14日	(72) 発明者	根来 雅之 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	石塚 弘 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	松藤 明博 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量で、良好な充放電サイクル特性を有する高容量非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 酸化物を主体とする負極材料、正極材料、リチウム塩を含む非水電解液からなる非水電解液二次電池であって、該非水電解液にリン酸トリエステルを含有していることを特徴とする非水電解液二次電池。

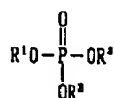
【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極、周期表1, 2, 13, 14, 15族原子から選ばれる三種以上の原子を含む、主として非晶質カルコゲン化合物及び／または非晶質酸化物からなる負極、リチウム塩を含む非水電解液、セパレーターから成る非水電解液二次電池に於いて、該非水電解液に少なくとも1種のリン酸トリエステルを含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 該非水電解液に含有する少なくとも1種のリン酸トリエステルが下記一般式(1)、(2)および(3)で示されることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

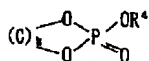
一般式(1)

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一でも異なっても良く、置換あるいは無置換のアルキル基または置換あるいは無置換のフェニル基を表す。) 一般式(2)

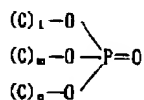
【化2】



(式中、 R^4 は置換あるいは無置換のアルキル基または置換あるいは無置換のフェニル基を表す。-(C)-は、直鎖状又は分岐状の炭化水素であり、 k は2~8の整数を表す。)

一般式(3)

【化3】



(-(C)-は、直鎖状又は分岐状の炭化水素であり、 l 、 m 、 n は0~12の整数を表す。)

【請求項3】 該非水電解液に少なくとも一種含まれるリン酸トリエステルの含有量が、電解液に含有されるリチウム塩に対して0.001重量%から10重量%であることを特徴とする請求項1~2のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 請求項3に記載のリチウム塩が、少なくとも LiBF_4 及び／又は LiPF_6 であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項5】 該負極材料の少なくとも一種が、一般式(4)で示されることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の非水電解液二次電池。

$\text{M}^1 \text{ M}^2 \text{ p M}^4 \text{ q M}^6 \text{ r}$ 一般式(4)

(式中、 M^1 、 M^2 は相異なり Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb

、 P 、 B 、 Al 、 Sb から選ばれる少なくとも一種、 M^4 は Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba から選ばれる少なくとも一種、 M^6 は O 、 S 、 Te から選ばれる少なくとも一種、 p, q は各々0.001~10、 r は1.00~50の数字を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充放電サイクル特性に優れた高容量非水電解液二次電池に関するものであり、負極材料が主として非晶質カルコゲン化合物及び、または非晶質酸化物である放電容量の大きな非水電解液二次電池の充放電サイクル寿命等の充放電特性の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解液二次電池用負極材料としては、リチウム金属やリチウム合金が代表的であるが、それらを用いると充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長したいわゆるデンドライトが発生し、内部ショートの原因あるいはデンドライト自体の持つ高い活性のため、発火などの危険をはらんでいた。これに対し、リチウムを可逆的に挿入・放出可能な焼成炭素質材料が実用化されるようになってきた。この炭素質材料の欠点は、それ自体が導電性を持つので、過充電や急速充電の際に炭素質材料の上にリチウム金属が析出する事があり、結局デンドライトを析出させてしまうことになる。これを避けるために、充電器を工夫したり、正極活物質を少なくして過充電を防止する方法を採用したりしているが、後者の方法では、活物質あたりの量が限定されるのでそのため放電容量も限定されてしまう。また炭素質材料は密度が比較的小さいため、体積当たりの容量が低いという二重の意味で放電容量が制限されてしまうことになる。炭素質材料にリチウム箔を圧着もしくは積層して用いることが、特開昭61-54165、特開平2-82447、同2-215062、同3-122974、同3-272571、同5-144471、同5-144472、同5-144473、同5-151995に開示されているが、負極活物質として炭素質材料を使用しているものであり、上記の問題を本質的に解決するものではなかった。

【0003】一方、リチウム金属、リチウム合金、炭素質材料以外の負極材料としては、リチウムイオンを吸蔵・放出する事ができる TiS_2 、 LiTiS_2 (米国特許第983476)、 WO_2 、 Fe_2O_3 のリチウム化合物 (特開平3-112070)、 Nb_2O_5 (特公昭62-59412、特開平2-82447)、酸化鉄、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、酸化コバルト、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 (特開平3-291862) が知られている。これらの化合物はいずれも酸化還元電位が低く、3V級の高放電電位を持つ非水電解液二次電池を実現することができていない。また放電容量も

満足するものができていない。

【0004】上記欠点を改良する目的で平均放電電圧が3～3.6V級の高放電電位を持つ非水電解液二次電池を達成するものとして、負極材料にSn, V, Si, B, Zrなどの酸化物、及び、それらの複合酸化物を用いることが提案されている（特開平5-174818、同6-60867、同6-275267、同6-325765、同6-338324、EP-615296）。これらSn, V, Si, B, Zrなどの酸化物、及び、それらの複合酸化物は、ある種のリチウムを含む遷移金属化合物の正極と組み合わせることにより、平均放電電圧が3～3.6V級で放電容量が大きく、又、実用領域でのデンドライト発生がほとんどなく極めて安全性が高い非水電解液二次電池を与えるが、充放電サイクル特性が充分でないという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、放電容量の大きな非水電解液二次電池の充放電サイクル特性を向上させることである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解液、セパレーターから成る非水電解液二次電池に於いて、該電解液が少なくとも1種のリン酸トリエステルを含有することを特徴とする非水電解液二次電池によって達成された。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい形態を以下に掲げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極、周期表1, 2, 13, 14, 15族原子から選ばれる三種以上の原子を含む、主として非晶質カルコゲン化合物及び／または非晶質酸化物からなる負極、リチウム塩を含む非水電解液、セパレーターから成る非水電解液二次電池に於いて、該非水電解液に少なくとも1種のリン酸トリエステルを含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

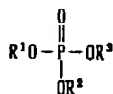
(2) 該非水電解液に含有する少なくとも1種のリン酸トリエステルが下記一般式(1)、(2)および

(3)で示されることを特徴とする項1に記載の非水電解液二次電池。

一般式(1)

【0008】

【化4】

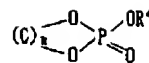


【0009】(式中、R¹、R²及びR³は同一でも異なっても良く、置換あるいは無置換のアルキル基または置換あるいは無置換のフェニル基を表す。)

一般式(2)

【0010】

【化5】



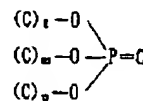
【0011】(式中、R⁴は置換あるいは無置換のアルキル基または置換あるいは無置換のフェニル基を表す。

-(C)-は、直鎖状又は分岐状の炭化水素であり、kは2～8の整数を表す。)

一般式(3)

【0012】

【化6】



【0013】(-(C)-は、直鎖状又は分岐状の炭化水素であり、l、m、nは0～12の整数を表す。)

(3) 該非水電解液に少なくとも一種含まれるリン酸トリエステルの含有量が、電解液に含有される支持塩に対して0.001重量%から10重量%であることを特徴とする項1～2のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

(4) 3に記載の支持塩が、少なくともLiBF₄及び／又はLiPF₆であることを特徴とする非水電解液二次電池。

(5) 該負極材料の少なくとも一種が、一般式(4)で示されることを特徴とする項1～4のいずれか1項に記載の非水電解液二次電池。

M¹M²pM⁴qM⁶r 一般式(4)

(式中、M¹、M²は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sbから選ばれる少なくとも一種、M⁴はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種、M⁶はO、S、Teから選ばれる少なくとも一種、p、qは各々0.001～10、rは1.00～50の数字を表す。)

(6) 該負極材料の少なくとも一種が、一般式(5)で示されることを特徴とする項5に記載の非水電解液二次電池。

SnM³pM⁵qM⁷r 一般式(5)

(式中、M³はSi、Ge、Pb、P、B、Alから選ばれる少なくとも一種、M⁵はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種、M⁷はO、Sから選ばれる少なくとも一種、p、qは各々0.001～10、rは1.00～50の数字を表す。)

(7) 該正極材料の少なくとも一種が、Li_xCoO₂、Li_xNiO₂、Li_xMnO₂、Li_xCo_aNi_(1-a)O₂、Li_xCo_bV_(1-b)O₂、Li_xCo_bFe_(1-b)O₂、Li_xMn₂O₄、Li_xMn_cCo

(2-c) O_4 、 $Li_x Mn_c Ni_{(2-c)} O_4$ 、 $Li_x Mn_c V_{(2-c)} O_4$ 、 $Li_x Mn_c Fe_{(2-c)} O_4$ (式中、 $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01$ から2.3)であることを特徴とする項1~6に記載の非水電解液二次電池。

【0014】電解液に少なくとも1種のリン酸トリエステルを含有せしめることにより非水電解質二次電池の容量を損なうことなく充放電サイクル特性を向上させることができる。本発明のリン酸トリエステルの例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。リン酸トリエステルとしては、G.M.Kosolapoff and L.M. Aier, ed., "Organic Phosphorus Compounds", vol.1-7, Wiley-Interscience (1972)-(1976). あるいは有機合成化学協会編, "有機リン化合物", 博報堂出版(1971)、R&DレポートNo5 "有機リン化合物の化学と工業", CMC発行(1977). 記載のリン酸トリエステル(例えば、一般式(1)で表されるものとしては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチルリン酸トリスクロロエチル、リン酸トリブトキシエチル、リン酸トリフェニル、トリクレジルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート又はトリシクロヘキシルホスフェート:一般式(2)で表されるものとしてはメチルエチレンホスフェート、メチルトリメチレンホスフェート、エチルエチエンホスフェート、プロピルエチレンホスフェート、フェニルエチレンホスフェート、フェニルトリメチレンホスフェート、:一般式(3)で表されるものとしてはトリメチロールエタンホスフェート)などを挙げることができる。

【0015】電解液に含有されるリン酸トリエステルの含有量は、電解液溶媒に対し、0.0001から0.1モル/リットルが好ましく、0.001から0.1モル/リットルが更に好ましい。電解液に含有される支持塩に対するリン酸トリエステルの含有量としては、0.001重量%から10重量%が好ましく、0.01~5重量%が好ましい。

【0016】電解液は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解する支持塩から構成され、リチウム塩(アニオンとリチウムカチオン)が好ましい。本発明で使用する電解液の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、ジオキサン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステ

ル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。なかでは、カーボネート系の溶媒が好ましく、環状カーボネート及び/または非環状カーボネートを含ませたものが好ましい。環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートを好ましい。また、非環状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを含ませることが好ましい。本発明で使用するこれらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $LiAlCl_4$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどの Li 塩を上げることが出来、これらの一種または二種以上を混合して使用することができる。なかでも $LiBF_4$ 及び/あるいは $LiPF_6$ を溶解したものが好ましい。支持塩の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。本発明で使用する電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ および/あるいは $LiPF_6$ を含む電解液が好ましい。特にプロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタン及び/あるいはジエチルカーボネートとの混合溶媒に $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ および/あるいは $LiPF_6$ を含む電解液が好ましく、特に、少なくともエチレンカーボネートと $LiPF_6$ を含むものが好ましい。これら電解液を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。

【0017】以下、本発明の非水電解液二次電池を作るための他の材料と製造方法について詳述する。本発明の非水電解液二次電池に用いられる正・負極は、正極合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設して作ることが出来る。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活物質あるいは負極材料のほか、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。

【0018】本発明で用いられる負極材料は、電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とは $CuK\alpha$ 線を用いたX線回折法で 2θ 値で 20° から 40° に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよ

7

い。好ましくは 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0019】本発明で用いられる負極材料は下記一般式(4)で表されることが好ましい。

$M^1 M^2 p M^4 q M^6 r$ 一般式(4)

式中、 M^1 、 M^2 は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sbから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはSi、Ge、Sn、P、B、Alであり、特に好ましくはSi、Sn、P、B、Alである。 M^4 はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはK、Cs、Mg、Caで、特に好ましくはCs、Mgである。 M^6 はO、S、Teから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはO、Sであり、特に好ましくはOである。 p 、 q は各々0.001~10であり、好ましくは0.01~5であり、特に好ましくは0.01~2である。 r は1.00~50であり、好ましくは1.00~26であり、特に好ましくは1.02~6である。 M^1 、 M^2 の価数は特に限定されることなく、単独価数であっても、各価数の混合物であっても良い。また M^1 、 M^2 、 M^4 の比は M^2 および M^4 が M^1 に対して0.001~10モル当量の範囲において連続的に変化させることができ、それに応じ M^6 の量(一般式(4)において、 r の値)も連続的に変化する。

【0020】上記に挙げた化合物の中でも、本発明においては M_1 がSnである場合が好ましく、一般式(5)で表される。

$Sn M^3 p M^5 q M^7 r$ 一般式(5)

式中、 M^3 はSi、Ge、Pb、P、B、Alから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはSi、Ge、P、B、Alであり、特に好ましくはSi、P、B、Alである。 M^5 はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはCs、Mgで、特に好ましくはMgである。 M^7 はO、Sから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはOである。 p 、 q は各々0.001~10であり、好ましくは0.01~5であり、さらに好ましくは0.01~1.5であり、特に好ましくは0.7~1.5である。 r は1.00~50であり、好ましくは1.00~26であり、特に好ましくは1.02~6である。

【0021】本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}O_{3.65}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Na_{0.2}O_{3.7}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.3}P_{0.5}Rb_{0.2}O$

8

3.4 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}O_{3.65}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Ge_{0.05}O_{3.85}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}Ge_{0.02}O_{3.83}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}O_{3.2}$ 、 $SnAl_{0.3}B_{0.5}P_{0.2}O_{2.7}$ 、 $SnAl_{0.3}B_{0.5}P_{0.2}O_{2.7}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.3}Ba_{0.08}Mg_{0.08}O_{3.26}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.28}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}O_{3.6}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}O_{3.7}$ 。

10 【0022】 $SnAl_{0.5}B_{0.4}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Li_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.05}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.05}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.03}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.1}O_{3.05}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.06}O_{3.07}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.14}O_{3.03}$ 、 $SnPBa_{0.08}O_{3.58}$ 、 $SnPK_{0.1}O_{3.55}$ 、 $SnPK_{0.05}Mg_{0.05}O_{3.58}$ 、 $SnPCs_{0.1}O_{3.55}$ 、 $SnPBa_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}$ 、 $SnPK_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}$ 、 $SnPK_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.53}$ 、 $SnPCs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}$ 、 $SnPCs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.53}$ 。

【0023】 $Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Li_{0.1}K_{0.1}Ba_{0.1}F_{0.1}O_{3.65}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.34}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.23}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}PK_{0.05}O_{4.23}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.5}B_{0.3}P_{0.4}Cs_{0.2}O_{3.5}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}O_{3.68}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.64}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Mg_{0.04}Ba_{0.04}O_{3.68}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.3}P_{0.5}Ba_{0.08}O_{3.58}$ 、 $Sn_{1.3}Al_{0.3}B_{0.3}P_{0.4}Na_{0.2}O_{3.3}$ 、 $Sn_{1.3}Al_{0.2}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.2}O_{3.4}$ 、 $Sn_{1.3}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.2}O_{3.6}$ 、 $Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.2}O_{4.6}$ 、 $Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.1}PK_{0.2}O_{4.45}$ 、 $Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.2}PK_{0.2}O_{4.6}$ 、 $Sn_{1.4}Al_{0.4}Ba_{0.2}PK_{0.2}Ba_{0.1}F_{0.2}O_{4.9}$ 、 $Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.3}O_{4.65}$ 、 $Sn_{1.5}Al_{0.2}PK_{0.2}O_{4.4}$ 、 $Sn_{1.5}Al_{0.4}PK_{0.1}O_{4.65}$ 、 $Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.63}$ 、 $Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{4.63}$ 。

【0024】 $SnSi_{0.5}Al_{0.1}B_{0.2}P_{0.1}Ca_{0.4}O_{3.1}$ 、 $SnSi_{0.4}Al_{0.2}B_{0.4}O_{2.7}$ 、 $SnSi_{0.5}Al_{0.2}B_{0.1}P_{0.1}Mg_{0.1}O_{2.8}$ 、 $SnSi_{0.6}Al_{0.2}B_{0.2}O_{2.8}$ 、 $SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.5}O_{3.55}$ 、 $SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.5}$

50

$O_{4.30}$ 、 $SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.3}O_{3.25}$ 、 $SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ba_{0.2}O_{2.95}$ 、 $SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ca_{0.2}O_{2.95}$ 、 $SnSi_{0.6}Al_{0.4}B_{0.2}Mg_{0.1}O_{3.2}$ 、 $SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.3}P_{0.1}O_{3.05}$ 、 $SnSi_{0.6}Al_{0.2}Mg_{0.2}O_{2.7}$ 、 $SnSi_{0.6}Al_{0.2}Ca_{0.2}O_{2.7}$ 、 $SnSi_{0.6}Al_{0.2}P_{0.2}O_3$ 、 $SnSi_{0.6}B_{0.2}P_{0.2}O_3$ 、 $SnSi_{0.8}Al_{0.2}O_{2.9}$ 、 $SnSi_{0.8}Al_{0.3}B_{0.2}P_{0.2}O_{3.85}$ 、 $SnSi_{0.8}B_{0.2}O_{2.9}$ 、 $SnSi_{0.8}Ba_{0.2}O_{2.8}$ 、 $SnSi_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}$ 、 $SnSi_{0.8}Ca_{0.2}O_{2.8}$ 、 $SnSi_{0.8}P_{0.2}O_{3.1}$ 。

【0025】 $Sn_{0.9}Mn_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}$ 、 $Sn_{0.9}Fe_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}$ 、 $Sn_{0.8}Pb_{0.2}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.3}Ge_{0.7}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.9}Mn_{0.1}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.2}Mn_{0.8}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.7}Pb_{0.3}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.2}Ge_{0.8}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}$ 。

【0026】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0027】本発明の負極材料への軽金属挿入量は、その軽金属の析出電位に近似するまででよいが、例えば、負極材料当たり50～700モル%が好ましいが、特に、100～600モル%が好ましい。その放出量は挿入量に対して多いほど好ましい。軽金属の挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。電気化学的方法は、正極活物質に含まれる軽金属を電気化学的に挿入する方法や軽金属あるいはその合金から直接電気化学的に挿入する方法が好ましい。化学的方法は、軽金属との混合、接触あるいは、有機金属、例えば、ブチルリチウム等と反応させる方法がある。電気化学的方法、化学的方法が好ましい。該軽金属はリチウムあるいはリチウムイオンが特に好ましい。

【0028】本発明においては、以上示したような一般式（4）、（5）で示される化合物を主として負極材料として用いることにより、より充放電サイクル特性の優れた、かつ高い放電電圧、高容量で安全性が高く、高電流特性が優れた非水電解液二次電池を得ることができる。本発明において、特に優れた効果を得ることができるのはSnを含有し且つSnの価数が2価で存在する化合物を負極材料として用いることである。Snの価数は化学滴定操作によって求めることができる。例えばPhysics and Chemistry of Glasses Vol.8 No.4 (1967)の165頁に記載の方法で分析することができる。また、Snの固体核磁気共鳴（NMR）測定によるナイトシフトから決定することも可能である。例えば、幅広測定において金属Sn（0価のSn）は $Sn(CH_3)_4$ に対し

7000ppm付近と極端に低磁場にピークが出現するのに対し、 SnO （＝2価）では100ppm付近、 SnO_2 （＝4価）では－600ppm付近に出現する。このように同じ配位子を有する場合ナイトシフトが中心金属であるSnの価数に大きく依存するので、¹¹⁹Sn-NMR測定で求められたピーク位置で価数の決定が可能となる。本発明の負極材料に各種化合物を含ませることができる。例えば、遷移金属（Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、ランタノイド系金属、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg）や周期表17族元素（F、Cl）を含ませることができる。また電子伝導性をあげる各種化合物（例えば、Sb、In、Nbの化合物）のドーパントを含んでもよい。添加する化合物の量は0～20モル%が好ましい。

【0029】本発明における一般式（4）（5）で示される酸化物を主体とする複酸化物の合成法は焼成法、溶液法いずれの方法も採用することができる。例えば焼成法について詳細に説明するとM¹化合物、M²化合物とM⁴化合物（M¹、M²は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sb、M⁴はMg、Ca、Sr、Ba）を混合し、焼成せしめればよい。Sn化合物としてはたとえば SnO 、 SnO_2 、 Sn_2O_3 、 Sn_3O_4 、 $Sn_7O_{13} \cdot H_2O$ 、 Sn_8O_{15} 、水酸化第一錫、オキシ水酸化第二錫、亜錫酸、碲酸第一錫、磷酸第一錫、オルト錫酸、メタ錫酸、パラ錫酸、弗化第一錫、弗化第二錫、塩化第一錫、塩化第二錫、ピロリン酸第一錫、リン化錫、硫化第一錫、硫化第二錫、等を挙げることができる。Si化合物としてはたとえば SiO_2 、 SiO 、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン等の有機珪素化合物、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物、トリクロロハイドロシラン等のハイドロシラン化合物を挙げることができる。Ge化合物としてはたとえば GeO_2 、 GeO 、ゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド等のアルコキシゲルマニウム化合物等を挙げることができる。Pb化合物としてはたとえば PbO_2 、 PbO 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、硝酸鉛、炭酸鉛、蟻酸鉛、酢酸鉛、四酢酸鉛、酒石酸鉛、鉛ジエトキシド、鉛ジ（イソプロポキシド）等を挙げることができる。P化合物としてはたとえば五酸化リン、オキシ塩化リン、五塩化リン、三塩化リン、三臭化リン、トリメチルリン酸、トリエチルリン酸、トリプロピルリン酸、ピロリン酸第一錫、リン酸ホウ素等を挙げることができる。B化合物としてはたとえば三二酸化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、炭化ホウ素、ほう酸、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリプロピル、ほう酸トリブチル、リン化ホウ素、リン酸ホウ素等を挙げることができる。Al化合物としてはたとえば酸化アルミニウム

ム (α -アルミナ、 β -アルミナ)、ケイ酸アルミニウム、アルミニウムトリ-iso-プロポキシド、亜テルル酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ホウ化アルミニウム、リン化アルミニウム、リン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ほう酸アルミニウム、硫化アルミニウム、硫酸アルミニウム、ホウ化アルミニウム等を挙げることができる。Sb化合物としてはたとえば三酸化二アンチモン、トリフェニルアンチモン等を挙げることができる。

【0030】Mg, Ca, Sr, Ba化合物としては、10 各々の酸化塩、水酸化塩、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、アルミニウム化合物等を挙げることができる。

【0031】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分4℃以上2000℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは6℃以上2000℃以下である。とくに好ましくは10℃以上2000℃以下であり、かつ焼成温度としては250℃以上1500℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは350℃以上1500℃以下であり、とくに好ましくは500℃以上1500℃ 20 以下であり、かつ焼成時間としては0.01時間以上100時間以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5時間以上70時間以下であり、とくに好ましくは1時間以上20時間以下であり、かつ降温速度としては毎分2℃以上107℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは4℃以上107℃以下であり、とくに好ましくは6℃以上107℃以下であり、特に好ましくは10℃以上107℃以下である。本発明における昇温速度とは「焼成温度(℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」から「焼成温度(℃表示)の50%」 30 に達するまでの温度降下の平均速度である。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセス(技報堂出版 1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善 1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラ法を用いて 40 冷却してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0032】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノンなどが挙げられる。

【0033】本発明で用いられる一般式(4)(5)で 50

示される化合物の平均粒子サイズは0.1~60 μ mが好ましく、1.0~30 μ mが特に好ましく、2.0~20 μ mがさらに好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機、水ひなどを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

【0034】本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種)の合計のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種)の合計のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料とは、 Li_xQO_y (ここでQは主として、その少なくとも一種がCo、Mn、Ni、V、Feを含む遷移金属)、 $x=0.02\sim1.2$ 、 $y=1.4\sim3$)であることが好ましい。Qとしては遷移金属以外にAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0~30モル%が好ましい。

【0035】本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極材料としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ (ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.3$)があげられる。本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ (ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.01\sim2.3$)があげられる。ここで、上記のx値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0036】本発明で使用出来る導電性の炭素化合物と

しては、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルローズ類、糖類、メソフェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ボリアセン等をあげることが出来る。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましい。炭素系以外の導電剤として、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を単独またはこれらの混合物を必要に応じて含ませることが出来る。

【0037】導電剤の合剤層への添加量は、負極材料または正極材料に対し6〜50重量%であることが好ましく、特に6〜30重量%であることが好ましい。カーボンや黒鉛では、6〜20重量%であることが特に好ましい。

【0038】本発明で用いる電極合剤を保持するための結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることが出来る。好ましい結着剤としては、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPPDM)、スルホン化EPPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセタート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキッド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹

脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。これらの結着剤は単独または混合して用いることが出来る。その結着剤の添加量は、少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱くまたサイクル性が悪く、多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少し、さらに導電性が低下し、容量は減少する。結着剤の添加量は、特に限定されないが、1〜30重量%が好ましく、特に2〜10重量%が好ましい。

【0039】本発明の負極合剤または正極合剤ペーストの調整は、水系で行うことが好ましい。合剤ペーストの調整は、まず活物質および導電剤を混合し、結着剤(樹脂粉体のサスペンションまたはエマルジョン(ラテックス)状のもの)および水を加えて混練混合し、引続いて、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことが出来る。調整された正極活物質や負極活物質の合剤ペーストは、集電体の上に塗布(コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布は種々の方法で行うことが出来るが、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることが出来る。ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1〜100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ペーストの液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることが出来る。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、塗布層の厚みは、乾燥後圧縮された状態で、1〜2000 μ mが特に好ましい。

【0040】ペレットやシートの水分除去のための乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができ、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせで用いることが出来る。温度は80〜350 $^{\circ}$ Cの範囲が好ましく、特に100〜250 $^{\circ}$ Cの範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解液ではそれぞれ500ppm以下にすることが充放電サイクル性の点で好ましい。

【0041】シート状の電極合剤の圧縮は、一般に採用されているプレス方法を用いることが出来るが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、10kg/cm²〜3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1〜50m/分が好ましい。プレス温度は、室温〜200 $^{\circ}$ Cが好ましい。

が、2段階以上に分けて行うことが好ましい。2段階以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成（例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入）でも良い。また、電解液の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧（好ましくは500～1 torr、より好ましくは400～10 torr）したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。

【0048】缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることが出来る。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等の金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることが出来る。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることが出来る。

【0049】本発明で使用するガasketは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0050】本発明の電池は必要に応じて外装材に被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び／または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路（各電池及び／または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有す回路）を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路（DC-DCコンバータ等）を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0051】本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン

50

17

ン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0052】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0053】〔正極合剤ペーストの作成例；実施例、比較例〕正極活物質； LiCoO_2 （炭酸リチウムと四酸化三コバルトと3：2のモル比で混合したものをアルミナにつばにいれ、空气中、毎分2℃で750℃に昇温し4時間仮焼した後、さらに毎分2℃の速度で900℃に昇温しその温度で8時間焼成し解砕したもの。中心粒子サイズ5 μm 、洗浄品50gを100mlの水に分散した時の分散液の電導度は0.6mS/m、pHは10.1、窒素吸着法による比表面積は0.42m²/g）を200gとアセチレンブラック10gとを、ホモジナイザーで混合し、続いて結着剤として2-エチルヘキシルアクリレートとアクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（固形分濃度50重量%）を8g、濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液を60gを加え混練混合し、さらに水を50gを加え、ホモジナイザーで攪拌混合し、正極合剤ペーストを作成した。

〔負極合剤ペーストの作成例〕負極活物質； $\text{SnGe}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.68}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.35}$ （一酸化錫6.7g、ピロリン酸錫10.3g、三酸化二硼素1.7g、炭酸カリウム0.7g、酸化マグネシウム0.4g、二酸化ゲルマニウム1.0gを乾式混合し、アルミナ製するつばに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1000℃まで昇温し、1100℃で12時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し焼成炉より取り出したものを集め、ジェットミルで粉砕したもの、平均粒径4.5 μm 、CuK α 線を用いたX線回折法において2 θ 値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2 θ 値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。）を200g、導電剤（人造黒鉛）30gとホモジナイザーで混合し、さらに結着剤として濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液50g、ポリフッ化ビニリデン10gとを加え混合したものと水を30g加えさらに混練混合し、負極合剤ペーストを作成した。

〔正極および負極電極シートの作成〕上記で作成した正極合剤ペーストをブレードコーターで厚さ30 μm のアルミニウム箔集電体の両面に、塗布量400g/m²、圧縮後のシートの厚みが280 μm になるように塗布

18

*し、乾燥した後、ローラープレス機で圧縮成型し所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作成した。さらにドライボックス（露点；-50℃以下の乾燥空気）中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水乾燥し、正極シートを作成した。同様に、負極合剤ペーストを20 μm の銅箔集電体に塗布し、上記正極シート作成と同様の方法で、塗布量70g/m²、圧縮後のシートの厚みが90 μm である負極シートを作成した。

〔電解液調整例（実施例1～15）〕アルゴン雰囲気、200ccの細口のポリプロピレン容器に65.3gの炭酸ジエチルをいれ、これに液温が30℃を越えないように注意しながら、22.2gの炭酸エチレンを少量ずつ溶解した。次に、0.4gの LiBF_4 、12.1gの LiPF_6 を液温が30℃を越えないように注意しながら、それぞれ順番に、上記ポリプロピレン容器に少量ずつ溶解した。得られた電解液は比重1.135で無色透明の液体であった。水分は18ppm（京都電子製 商品名MKC-210型カールフィシャー水分測定装置で測定）、遊離酸分は24ppm（ブロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定NaOH水溶液を用いて中和滴定して測定）であった。さらにこの電解液に表1に記載の化合物を所定濃度になるようにそれぞれ溶解させ電解液を調整した。

〔シリンダー電池の作成例〕正極シート、微孔性ポリプロピレンフィルム製セパレーター、負極シートおよびセパレーターの順に積層し、これを渦巻き状に巻回した。この巻回体を負極端子を兼ねるニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶に収納した。さらに電解液として表1に記載の添加剤を加えた電解液を電池缶内に注入した。正極端子を有する電池蓋をガスケットを介してかためて円筒型電池を作成した。

【0054】〔比較例1〕実施例と同様の方法で、添加剤を加えていない電解液を使用して円筒型電池を作成した。

〔比較例2～3〕酸化物系負極活物質に変え、炭素系活物質（黒鉛粉末）を用い前記負極シートの作成と同様の方法で負極シートを作成し、表1の電解液をそれぞれ使用して円筒型電池を作成した。

【0055】上記の方法で作成した電池について、電流密度5mA/cm²、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧2.8Vの条件で充放電し、放電容量およびサイクル寿命を求めた。それぞれの電池の容量(Wh)の比、およびサイクル性（充放電1回目に対する300回目容量の割合）を表1に示す。

【0056】

表1 実験結果

実験番号	添加剤	添加濃度 (mol/l)	初期容量 (%)	サイクル性 (%)
実施例1	リン酸トリメチル	0.001	1.0	80
実施例2	リン酸トリメチル	0.01	0.98	81

19				
実施例3	リン酸トリメチル	0.05	0.97	82
実施例4	リン酸トリオクチル	0.001	1.0	85
実施例5	リン酸トリオクチル	0.01	1.01	85
実施例6	リン酸トリオクチル	0.05	1.0	87
実施例7	リン酸トリフェニル	0.01	0.99	84
実施例8	トリブトキシエチルホス フェート	0.01	0.98	83
実施例9	トリクレジルホスフェート	0.01	1.01	86
実施例10	トリス(クロロエチル) ホスフェート	0.01	0.99	84
実施例11	リン酸トリブチル	0.01	1.02	88
実施例12	メチルエチレンホスフェ ート	0.01	0.96	82
実施例13	フェニルエチレンホス フェート	0.01	0.98	86
実施例14	トリメチロールエタン ホスフェート	0.01	1.0	82
実施例15	メチルジエチルホスフェ ート	0.01	1.0	82
比較例1	無し	0	1.0	70
比較例2	無し	0	0.80	75
比較例3	リン酸トリメチル	0.01	0.81	80

20

【0057】本発明の酸化物系負極活物質を使用した電池は、炭素系負極活物質を使用した電池に対し、容量が大きく、さらに、リン酸トリエステル添加によるサイクル性のが向上しており、向上率は炭素系負極活物質を用いたものよりも大きい。

【0058】

【発明の効果】本発明のようにリン酸トリエステルを含有した電解液により、優れた充放電特性を有しさらには充放電繰り返しによる放電容量の劣化の少ない非水電解液二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したシリンダー型電池の断面図を示す。

*

*【符号の説明】

- 1 ポリプロピレン製ガasket
- 2 負極端子を兼ねる負極缶(電池缶)
- 3 セパレーター
- 4 負極シート
- 5 正極シート
- 6 非水電解液
- 7 防爆弁体
- 8 正極端子を兼ねる正極キャップ
- 9 PTC素子
- 10 内部フタ体
- 11 リング体

【図1】

